

204-292

4U 112 47311

JA 0134792

NOV 1976

10503B/06	E36 J03	KOGY 14.07.75	E(31-A) J(3-B).	125
IND RES INST OF JAPAN (TOKF)		*J5 3134-792		
14.07.75-JA-085976 (24.11.78)	C25b-01/04			
Hydrogen generation appts. - comprising tubular, palladium alloy anode and cathode in an electrolytic bath for electrolysis of water				
Full Patentees: Ind. Res. Inst. of Japan; Tokyo Kagaku Seiki KK.				
Appts. for producing highly pure hydrogen at any pressure, and of any amt., at any place by electrolysing water is claimed. The device comprises a tubular cathode with an exit for $H_2$ at one end, and a tubular anode with an entrance for $H_2$ at one end, and an exit for excess $H_2$ at the other end, placed in an electrolytic bath. Both the anode and the cathode are made of a Pd-alloy contg. Pd as its main component.				
When water is electrolysed in this appts. an excess of ordinary $H_2$ w.r.t. $H_2$ produced cathode is introduced from the entrance for $H_2$ and reacted with $O_2$ which is produced from the water. The excess $H_2$ is then let out through the exit for excess $H_2$ .				
The amt. of the $H_2$ produced can be automatically controlled by the electric current for electrolysis.				
(5pp55)				
				J53134792

both electrodes  
are of Pd

19 日本国特許庁

10 特許出願公開

# 公開特許公報

昭53-134792

51 Int. Cl.<sup>7</sup>  
C 25 B 1 01

識別記号

52 日本分類  
14 C 111  
11 C 2

庁内整理番号  
7059-41  
7059-41

43 公開 昭和53年(1978)11月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## 54 超高純度加圧水素の発生方法及び発生装置

三鷹市北野 2-5-7

21 特 願 昭50-85976

出 願 人 財団法人工業開発研究所

22 出 願 昭50(1975)7月14日

東京都中央区新川 2 の 1 の 7

23 発 明 者 田村孝章

同 東京科学精機株式会社

三鷹市北野 2-5-7

東京都大田区久が原 4 の 3 の 10

24 出 願 人 田村孝章

代 理 人 弁理士 砂川五郎 外 1 名

### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

超高純度加圧水素の発生方法及び発生装置

#### 2. 特許請求の範囲

(1) バラジウム金属を主成分とし、一端に水素送出口を有する管状陰極と、バラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素放出口を有する管状陽極との対極を使用して水を電解し、その陰極端で発生した水素の量より常に過剰の水素を前記水素導入口から導入し、過剰の水素を水素放出口から放出することを特徴とする超高純度加圧水素の発生方法。

(2) バラジウム金属を主成分とし、一端に水素送出口を有する管状陰極と、バラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素放出口を有する管状陽極とが電解槽内に設置されていることを特徴とする超高純度加

圧水素の発生装置。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は水を電解することにより、任意の場所での所望の圧力、所望の量の超高純度水素を発生せしめる方法及び発生装置に関する。

高純度水素は、ガスクロマトグラフィーにおけるキャリアーガスとして、超高感度検出器として用途の広い水素炎検出器及び水素炎イオン検出器の水素源、及び触媒による微量酸素ガス除去法において不活性ガスに混合するための水素源等として広範な用途を有している。

従来、このような用途に使用する少量の高純度水素ガスとしては主として通常の電解法によつて得られた不純のガスを夾雑する水素ガスを銅製耐圧容器に密封し、使用に際して圧力調整を経て使用する方法により得られたものが用いられていた。しかし乍らその純度は幾々スリーナイン程度であり、この純度は使用目的によつてはなお満足すべきものでなかつた。

その上その容器は重くて、大きい容量を取扱わねばならないという欠点があるばかりでなく、不純の水素ガス漏れによる爆発の危険も避けれなかつた。

使用場所でのその部度の水を電解する方法は水に溶解している酸素、窒素、電解質等が水素ガス中に混入しているから上記使用目的に適した高純度の水素を得るためには適しない（以下通常水素ガスと略称）。

更に、パラジウム合金膜が高純度で水素ガスのみを選択的に通過させ、他の夾雑物質はほとんど完全に通過させることがないという特性を利用して、従来公知の方法で得られるなお不純物を含有する水素ガスを圧縮機で加圧（通常5～10気圧）した後、この膜を通過させる方法も提案されている。この方法によればなるほど超高純度分析法でも不純物を検出しえないほど高純度の水素ガス（ファイブナイン以上）を安易な操作で得ることができるが、原料として使用する通常水素ガス系の圧力より高い圧力の純

(3)

度にもどされた水素は陽極表面全体から管外に拡散し、その間に電解により発生した酸素と反応して水になるから、水の沸点よりはるかに高温かつ高純度の電解液に直接水を補給するといふ困難を克服する必要がない。

しかしながら、この方法は水素ガスが消費されることのない熱電導型クロマトグラフ分析にしか適用できない。即ち水素ガスを消費する場合例えば、水素炎検出器に使用するための水素源として水素ガスを使用する場合には、陰極より発生し消費された水素量に応じて、水を補給しなければならず、しかもその補給量を時々刻々調整しなければならないのである。ところで高純度の電解液への水の補給には爆発の危険があるのみならず微量の水を水素ガスの使用量に応じて自動的に注入することを可能ならしめるような特殊ポンプが必要となる。しかし乍ら、このような特殊ポンプは現在、未だ開発されていない。従つて、水素消費型の用途へのこの方法の適用は近文獻の著者も全く考慮していない

(5)

特開昭53-134792(2)

ガス系を生成させることは出来ない。それ故通常水素を加圧するための圧縮機を必要とするから、装置が全体として大型になるばかりでなく、その部度の水素の使用量を適宜調節することが困難であり、また爆発の危険も回避できない。

最近、ジェイ・イー・ラブロック

(J. E. Lovelock)等は、パラジウム合金を主成分とする一端を開じた管状陰極と一端を開じたパラジウム合金製管状陽極とを対極として使用し、苛性カリ及び水酸化リチウム等に少量の水を混入した液を電解液とした高温の電解浴（160～250℃）を使用して水を電解し、管状陰極の内部に集まつた水素ガスを熱電導型クロマトグラフ分析用のキャリアーガスとして使用したのち使用後の水素ガスを外界に排出することなしに前記管状陽極に導く方法を提案している〔アナリテイカル・ケミストリー (Anal. Chem.) 42巻No. 9, 1970年8月, 969頁参照〕。この方法では、電解電流に比例した量の超高純度ガスが得られる。そして過

(4)

のである。

本発明者はこうして水素を消費しながら簡単かつ安全に超高純度加圧水素を発生せしめうる方法を開発すべく種々研究を重ねた結果、その部度の水素ガスの消費量に応じて、それより過剰の水素ガスをパラジウム電極を用いる電解槽の陽極に導入し、過剰分を系外に放出させることにより、簡単かつ安全に、コンパクトな装置で超高純度加圧水素を発生させることができ、しかも電解電流量を制御するだけで、所望の水素量を自動的に発生せしめうることを見出した。

即ち、本発明の水素発生装置は、パラジウム合金を主成分とし一端に水素送出口を有する管状陰極と、パラジウム合金を主成分とし、一端に水素出入口、他端に過剰水素放出口を有する管状陽極とが電解槽内に設置されていることを特徴とする。

本発明方法は、この水素発生装置を使用して水を電解し、超高純度の水素を発生せしめると

(6)

共にその融解時で発生した水素の量より過剰の通常の水素を別の供給源から本発明になる水素発生器の水素導入口へ導出し、そこで発生した酸素と反応せしめて水に変へたのち過剰の水素は水素放出口から放出する様にすることを特徴とするものである。

水素導入口から導入する通常水素ガスは、貯圧容器に充満された市販の水素ガスでもよいが、貯圧容器の使用を避けたい場合には、常圧での通常の電解法で発生させた不純物を有する水素を使用する。即ち、導入される水素ガスは、高純度である必要はなく、たゞ融解の機能を低下させる懸念のある物質、例えば水銀、炭素等の物質を含まなければよい。実験結果によれば、酸素、窒素、炭酸ガス、不活性ガス、水、少量の電解質等、通常の水電解槽で発生する水素に混在する不純物は何ら本発明の発生器の電解機能に有害な影響を及ぼすことがない。また、水素の圧力もほぼ常圧で充分である。そして導入される水素ガスは、電解により発

#### (7)

放出口6を有する。この陰極1及び陽極2は、蓋部8に保持されて、電解槽3を満たした電解液7内に設置される。電解槽3はヒーター9によつて、所望電解温度に加熱される。

管状陽極2の水素導入口5に通常の水素ガスを導入すると、その一端は陽極管材中を拡散して、管の全表面から管外に透過し、その透過時に発生した酸素と化合して水になるので浴中の水素を常に一定に保持することができる。従つて他の方法により水を補充する必要が全くないから浴が高濃であるにもかかわらず、腐食の危険全くない。その上、発生させる水素ガスは電解電流量の制御で自由に調節できるので、圧縮機や特殊ポンプ等の補助的な使用を必要としないから装置を極めて小型にまとめることができる。また、水素ガスを加圧下使用する様な用途にもそのまゝ使用できる。即ち例えば外径1.5mm、肉厚0.15mm程度のパラジウム電極を使用する場合、内圧10気圧下での使用も可能である。

#### (9)

特開昭53-134792(3)

生じた酸素の全部を水に変えるのに充分な量、即ち、陰極より発生した水素の量より幾分過剰な量であれば足りる。

本発明の水素発生器に使用する電極は、パラジウム合金、例えばパラジウム75%と銀又は金25%の合金から成る細い管であり、電解槽中に1対又はそれ以上並列に設置することが出来る。電解液としては、濃厚アルカリ、例えば水酸化カリウム67.5%、水酸化リチウム10.0%及び水22.5%より成る泥状物を使用する。電解は160~250℃の温度で実施する。

本発明方法によれば、超高純度水素ガスがフアラティーの法則に従つて発生する。

次に、図面に基つて本発明を詳述する。

第1図及び第2図において、パラジウム金属を主成分とする管状陰極1は、その一端が密封されており、他端には、超高純度水素使用装置に水素を供給するための水素放出口4を有する。パラジウム金属を主成分とする管状陽極2は、その一端に通常水素導入口5、他端に過剰水素

#### (8)

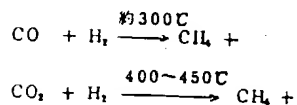
水素導入口より導入された通常の水素のうち、過剰の水素及び不純物は、過剰水素放出口6から系外に放出され屋外に導くか、又は水素分が多いときは、着火燃焼させて熱害化することができる。

水素導入口5に導入する通常水素は、第2図に示したように、白金電極10及び11並びに電解液(5~20%水酸化ナトリウム水溶液)12より成る通常の電解槽13を使用して発生させるのが、特に有利である。ここで発生した通常の水素を水素導出口15より、パラジウム陽極2の水素導入口5に導入しながら、電解槽7内での電解を行なう。この場合には、通常の電解槽13には水供給口を設け、任意の液面計(図示せず)により、自動的に通常水素の原料としての水の補給を行なう。こうしては期間経過後下に、本発明の発生器によつて安全に超高純度加圧水素が得られる。その余剰圧子器も圧縮機も使用する必要がないので、装置は全体としても極めてコンパクトなものとすることができるので任意の使

#### (10)

用箇所への持ち運びも容易である。

本発明方法によれば、電解電流を制御するだけで、超純度水素の量を調節できるので、超純水の自動制御とは無関係に自由自在に他の所望水素ガス消費量の時間的変化が大きい各々に好適に利用できる。その一例として、第2図に水素炎イオン検出器を用いるガスクロマトグラフ装置に接続する場合を示した。本発明方法により発生させた超純度加圧水素は、水素送出口4より水素ヘンダー16を経て、サンプラー17に送られ、分析試料と共に分離カラム18に通過される。そして水素炎イオン検出器19の前に還元酸媒床カラム19を配置しておく、従来水素炎イオン検出器では測定できなかったCOやCO<sub>2</sub>が下記の式によりCH<sub>4</sub>に還元されて、測定可能となる。



(11)

て(電解電流にほぼ比例する)。得られた水素は超純度であり、平衡状態に達した後の酸素、窒素、水分等の含有量は百万分の一以下であった。約500時間、極々の電解電流値(最大4A)で操作したけれども、電圧-電流曲線や浴液の上下に変化は認められなかった。

#### 1. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の水素発生装置の一例を示す断面図、第2図は、本発明の水素発生装置を通常の水素取器及びガスクロマトグラフと結合する応用例を示す略示系統図である。

- |           |           |
|-----------|-----------|
| 1…管状陰極    | 2…管状陽極    |
| 3, 12…電解浴 | 4…水素送出口   |
| 5…水素導入口   | 6…過剰水素放出口 |
| 7, 13…電解槽 | 16…水素ヘンダー |
| 17…サンプラー  | 18…分離カラム  |

代理人 井澤士 砂 川 五 郎  
(ほか1名)

(13)

次に、実施例に基づいて本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

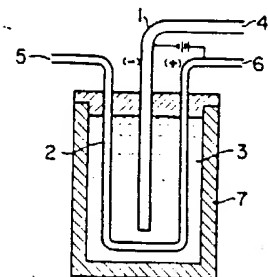
#### 実施例1.

パラジウム75%及び銀25%より成り、一端が密封されている外径1.5mm、内径1.2mm、長さ30cmの管を陰極とした。陽極としては、材質、内外径が陰極と同一で全長60cmのU字形管を使用した。KOH 6.75%、LiOH 10.0%及び水22.5%より成る電解浴を入れたポリ四弗化エチレン製電解槽に、陰極と陽極との1対を2~3mmの間隔で、ポリ四弗化エチレン製管に貫通して、設置した。

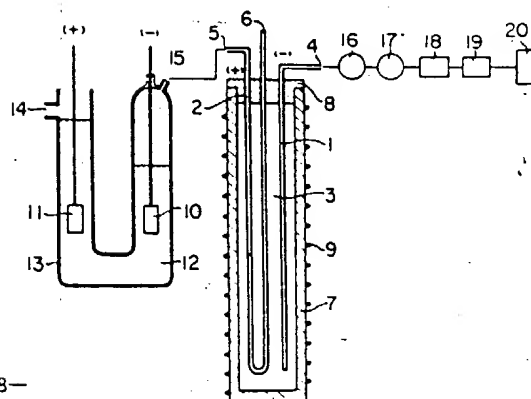
このように構成した水素発生器を外部のヒーターで加熱して約200℃に保持した。陰極の水素導入口より、耐圧容器に充填された市販の水素を50ml/分の割合で導入し、その際水素ガスに不純物の影響を試べるため球更水、酸素、窒素及び炭酸ガス等を1~10%混入して実験を行なった。電解電流約1Aで電解を行なったところ、陰極からの約7ml/分の割合で水素が発生し

(12)

第1図



第2図



手 続 補 正 書

昭和50年2月 7日

特許庁長官 廣 島 英 雄 殿

- 1 事件の表示 昭加50年特許第85176号
- 2 発明の名称  
通気調整加圧水素の発生方法及び発生装置
- 3 補正をする者  
事件との関係 : 特許出願人  
住所 東京都三浦市北野2-5-7  
氏名 田 村 孝 雄
- 4 代理人  
住所 東京都渋谷区神宮前2-2-59-417  
電話 (402)9088  
氏名 弁護士(4334)の 川 五  
弁護士(4403)の 川 真
- 5 補正命令の日付  
日 期
- 6 補正の対象  
特許命令の発明の詳細な説明の欄

-1-

メタン、水素ガスの順に鋭明なピークが記録され、不純物ピークは認められなかつた。  
過剰の不純水素は、過剰水素放出口から放出させ、着火燃焼させた。」

特開昭53-134792(5)

2. 補正の内容

- 1) 明細書13頁6行と7行との間に下記の記載を挿入する。

「 実施例2

実施例1と同じ水素発生器を使用して、第2図に示したように通気調整槽及びガスクロマトグラフ装置に結合した。通常の電解槽13には、5% NaOH水溶液を電解液として使用し、白金電極を設けた。

通常の電解槽で、電解電流5Aで電解を行ない、不純水素ガスの約3.5ml/分を発生させて水素導入口5より、パラジウム合金製隔膜2に導入した。

電解槽7内の電解は、電解電流5Aで電解し、通気調整水素約2.1ml/分を発生させた。この水素ガスをマヤリヤガスとして、炭素の酸化試薬及びメタンを含む空気を分析試料とし、分離カラムとして長さ1mの活性炭を充填した分離カラムを用いて、ガスクロマトグラフィーを行なったところ、一酸化炭素、

-2-